

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P.V. n° 11.020

N° 1.427.531

SERVICE

Classification internationale

C 01 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



Procédé de purification d'acide phosphorique.

ISRAËL MINING INDUSTRIES - INSTITUTE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT résidant en Israël

Demandé le 29 mars 1965, à 13^h 46^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 27 décembre 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 6 de 1966.)

(Demande de brevet déposée en Israël le 30 mars 1964, sous le n° 21.071, au nom de Makhtsavi ISRAËL.)

La présente invention concerne la purification, avec éventuellement concentration, d'acide phosphorique de qualité technique, en entendant par là un acide phosphorique aqueux, généralement obtenu par la décomposition de phosphate naturel (phosphate de roche) au moyen d'acide sulfurique, ayant une teneur en H_3PO_4 non inférieure à 35 % et pouvant atteindre 90 % environ et qui contient les impuretés que l'on trouve généralement dans un tel acide phosphorique.

Il a déjà été proposé de purifier l'acide phosphorique technique en le soumettant à une extraction au moyen de solvants organiques, l'acide phosphorique H_3PO_4 passant dans le solvant tandis que l'eau et les impuretés restent dans le résidu. De nombreux et très divers solvants ont été indiqués comme étant propres à réaliser une telle extraction, sans préférence, semble-t-il, pour un type particulier quelconque. Ce procédé de purification n'est cependant pas devenu un procédé pratique, pour plusieurs raisons : la sélectivité des solvants entre l'acide phosphorique et l'eau, c'est-à-dire leur pouvoir d'extraire préférentiellement l'acide H_3PO_4 , est trop faible, la proportion d'acide H_3PO_4 extraite en une seule opération est également trop faible et, en outre, le solvant doit être ensuite éliminé de l'extrait par distillation ou bien par une nouvelle extraction de l'acide à l'eau, la distillation nécessitant un appareillage spécial et consommant de grandes quantités de calories, tandis que l'extraction à l'eau conduit à un acide phosphorique dilué.

Or la demanderesse a trouvé, conformément à la présente invention, que l'on peut facilement et d'une manière satisfaisante purifier l'acide phosphorique, même en une seule opération, par une extraction au moyen de solvants, si le solvant utilisé satisfait aux conditions suivantes :

a. Ne pas extraire de quantités notables d'acide H_3PO_4 d'un acide phosphorique aqueux

dont la teneur en H_3PO_4 est inférieure à un seuil d'environ 35 % en poids;

b. Extraire, d'un acide phosphorique aqueux dont la concentration est supérieure au seuil ci-dessus, une proportion importante d'acide H_3PO_4 et qui est d'autant plus forte que la concentration en H_3PO_4 de l'acide aqueux est plus élevée;

c. Posséder un pouvoir de dissolution de l'acide phosphorique dépendant de la température, ce pouvoir étant notablement plus grand à de basses températures qu'à des températures élevées.

Des solvants qui remplissent ces conditions sont, par exemple, des esters, des cétones, des éthers de glycols et des éthers, les solvants les plus intéressants étant les éthers et esters ayant au total de 2 à 15 atomes de carbone. Des solvants particulièrement avantageux sont les éthers de formule $R-C-R_1$, R et R_1 étant des radicaux aliphatiques identiques ou différents de 2 à 5 atomes de carbone chacun, par exemple les éthers diéthylique, di-isopropylique, di-n-butylique, isopropyl-n-butylique, di-n-amylque et di-isoamylque.

Le seuil de concentration en acide phosphorique au-dessous duquel le solvant n'extraie pas de quantités notables d'acide H_3PO_4 de l'acide aqueux diffère pour différents solvants à la même température ainsi que pour le même solvant à des températures différentes. De même, les températures auxquelles un système donné de solvant et d'acide H_3PO_4 est homogène ou hétérogène diffèrent d'un solvant à l'autre. Toutes ces valeurs peuvent être déterminées par l'expérience et rendent très variables les conditions dans lesquelles l'extraction sera exécutée dans chaque cas particulier, selon la concentration et le degré de pureté de l'acide phosphorique technique à traiter et selon la concentration et le degré de pureté désirés pour l'acide phosphorique extrait.

Dans un mode d'exécution préféré du procédé selon l'invention, les opérations d'extraction aux

66-2191 0-73-105-3

Prix du fascicule : 2 francs

BEST AVAILABLE COPY

quelles est soumis l'acide phosphorique de qualité technique et de séparation de l'extrait d'avec l'acide phosphorique technique résiduel sont réalisées à une température relativement basse à laquelle on obtient un extrait clair et homogène et cet extrait est ensuite chauffé à une température à laquelle il se sépare en une phase d'acide et une phase de solvant. Cette séparation de phases peut être facilitée par addition à l'extrait, alors que celui est en cours de chauffage, d'une petite proportion soit d'eau soit d'acide phosphorique purifié. La basse température requise au cours de l'extraction, selon ce mode d'exécution préféré, peut être obtenue par exemple par évaporation sous pression réduite d'une proportion appropriée du solvant ajouté à l'acide phosphorique technique, ce moyen étant particulièrement avantageux si le solvant est un éther à bas point d'ébullition. L'acide phosphorique technique peut également être soumis à un échange de chaleur avec une saumure refroidie, soit avant soit après son mélange avec le solvant et l'on peut utiliser aussi toute autre méthode appropriée.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué d'une manière particulièrement avantageuse pour des extractions en une seule opération dans lesquelles la teneur initiale en H_3PO_4 de l'acide phosphorique technique est nettement supérieure au seuil au-dessous duquel le solvant utilisé n'extrait pas de quantités notables d'acide H_3PO_4 à la température à laquelle on opère et où l'on utilise une quantité de solvant telle que cette opération unique permet d'abaisser sensiblement jusqu'à la valeur du seuil la concentration en H_3PO_4 de l'acide phosphorique aqueux résiduel. De même que le solvant, la différence de température entre les états de solution claire et de séparation des phases pour l'extrait, ainsi que la concentration initiale de l'acide phosphorique technique, peuvent être choisies à volonté, le procédé selon l'invention étant extrêmement souple et pouvant être adapté aux exigences particulières. Ainsi, selon ces exigences, les proportions respectives d'acide phosphorique purifié et d'acide phosphorique technique résiduel peuvent être modifiées.

Les exemples suivants servent uniquement à mieux décrire la présente invention mais ils n'en limitent aucunement la portée.

Exemple 1. — On met en agitation à la température de 30 °C pendant 10 minutes, avec 16 kg d'éther di-n-butyle, 11,6 kg d'acide phosphorique technique obtenu par le procédé par voie humide, contenant 86,5 % en poids (soit environ 10 kg) d'acide H_3PO_4 , puis on interrompt l'agitation, on laisse le mélange se séparer en deux phases liquides et on sépare ces phases. La phase inférieure aqueuse, soit 4 kg, contient environ 60 % en poids (soit environ 2,4 kg) d'acide H_3PO_4 , avec pratiquement la totalité des impuretés de l'acide technique initial. La phase du solvant, qui

représente 23,6 kg, contient le reste de l'acide H_3PO_4 , soit 7,6 kg, c'est-à-dire 76 % de la teneur initiale en H_3PO_4 de la quantité d'acide phosphorique technique soumise à l'extraction.

La phase solvant est chauffée à 80 °C et, tout en étant chauffée, on lui mélange 1 kg d'eau, ce qui provoque la séparation des phases. La phase supérieure est constituée par le solvant et elle ne contient plus d'acide H_3PO_4 , la totalité de cet acide étant contenue dans la phase inférieure qui est de l'acide phosphorique aqueux purifié à la concentration de 86 %, contenant moins du dixième du fer et de l'aluminium initialement présents dans la charge soumise au traitement. Cet acide phosphorique purifié est neutralisé au moyen d'ammoniaque, ce qui donne une solution de phosphate diammonique, sans formation d'aucun précipité.

Exemple 2. — On fait arriver en continu dans un mélangeur de l'acide phosphorique technique obtenu par le procédé par voie humide, à 70 % en poids d'acide H_3PO_4 et de l'éther isopropylique dans les proportions de 1,7 partie en poids d'acide par partie de solvant. Les deux liquides sont mélangés à la température de 2 °C et la dispersion formée est déversée dans un décanteur également maintenu à 2 °C, où elle se sépare en une phase supérieure de solvant contenant de l'acide H_3PO_4 en solution et en une phase inférieure d'acide phosphorique aqueux. Le rapport de ces phases est de 1 partie en poids de la phase inférieure pour 1,5 partie de la phase solvant. La phase inférieure qui contient 62 % en poids d'acide H_3PO_4 ainsi que les impuretés initialement contenues dans l'acide traité, est déchargée de l'installation d'extraction tandis que la phase supérieure est envoyée à un récipient de mélange maintenu à 30 °C où elle est additionnée d'une petite quantité d'eau (1 partie d'eau pour 13,5 parties de la phase solvant). Le temps de séjour dans le mélangeur est suffisant pour que la température du liquide atteigne 30 °C, ce qui provoque la séparation d'avec le solvant d'une phase aqueuse contenant sensiblement la totalité de l'acide H_3PO_4 et l'eau de l'extrait. Les deux phases sont déversées dans un décanteur maintenu à la température de 30 °C, dans lequel elles se séparent. La phase inférieure est constituée par l'acide phosphorique purifié contenant 70 % en poids d'acide H_3PO_4 . La phase supérieure, qui est constituée par le solvant contenant une petite proportion d'acide et d'eau, est refroidie à 2 °C et elle est réutilisée pour l'extraction d'une nouvelle charge d'acide phosphorique. L'acide purifié est concentré à plus de 95 % d'acide H_3PO_4 , sans formation d'aucun dépôt de matières solides au cours de l'évaporation.

Exemple 3. — On mélange 30 parties en poids d'acide phosphorique technique provenant du procédé par voie humide et contenant 80 % en poids d'acide H_3PO_4 , 0,9 % de fer et 0,5 % d'alu-

minium, à la température de 5 °C, avec 70 parties d'éther n-butylique et on laisse la dispersion ainsi formée se séparer en deux phases à cette température. Moins de 30 % seulement de la quantité totale d'acide H_3PO_4 de l'acide phosphorique technique passe dans la phase du solvant tandis que l'acide phosphorique technique résiduel contient 76 % en poids d'acide H_3PO_4 et n'est que légèrement plus impur que l'acide initial soumis au traitement.

On mélange les 54 parties en poids environ de l'extrait au solvant avec 1 partie en poids d'eau et on chauffe à 80 °C, ce qui provoque la séparation d'avec le solvant d'une phase aqueuse contenant sensiblement la totalité de l'acide et de l'eau. Cette phase aqueuse d'acide a une teneur en H_3PO_4 de 85 % en poids, c'est-à-dire supérieure à celle de l'acide initial et elle est pure, contenant moins de 0,05 % de fer, moins de 0,01 % d'aluminium et moins de 0,01 % de calcium.

RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° Un procédé de purification et, le cas échéant, de concentration, d'acide phosphorique de qualité technique, selon lequel on soumet l'acide à une extraction avec un solvant organique satisfaisant aux conditions suivantes :

a. Le solvant n'extrait pratiquement pas d'acide H_3PO_4 d'un acide phosphorique aqueux dont la teneur en H_3PO_4 est inférieure à un seuil d'environ 35 % en poids ;

b. Le solvant doit pouvoir extraire, d'un acide phosphorique aqueux à une concentration supérieure au seuil spécifié sous a, une proportion importante d'acide H_3PO_4 , d'autant plus forte que la concentration de l'acide aqueux en H_3PO_4 est plus élevée ;

c. Le solvant doit posséder un pouvoir de dissolution de l'acide phosphorique dépendant de la température, ce pouvoir de dissolution étant notablement plus grand à de basses températures qu'à des températures plus élevées, et on sépare de l'acide phosphorique technique résiduel un extrait dans le solvant contenant l'acide H_3PO_4 .

2° Des modes d'exécutions du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Les opérations d'extraction de l'acide phosphorique technique et de séparation de l'extrait de l'acide résiduel sont réalisées à une température relativement basse à laquelle on obtient un extrait clair et homogène et cet extrait est chauffé à une température à laquelle il se sépare une phase d'acide aqueuse d'une phase de solvant ;

b. Le solvant utilisé est un ester, une cétone, un éther de glycol ou un éther, plus particulièrement un ester ou un éther ayant au total de 2 à 15 atomes de carbone ;

c. Le solvant est un éther de formule $R-O-R_1$, R et R_1 étant des radicaux aliphatiques identiques ou différents de 2 à 5 atomes de carbone chacun, par exemple l'éther diéthylique, diisopropylique, di-n-butylique, isopropyl-n-butylique, di-n-amylque ou di-isoamylque.

3° L'acide phosphorique purifié et le cas échéant concentré selon le procédé spécifié sous 1° et 2°.

Société dite :

ISRAEL MINING INDUSTRIES
INSTITUTE FOR RESEARCH
AND DEVELOPMENT

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)